



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09227113 A**(43) Date of publication of application: **02 . 09 . 97**

(51) Int. Cl.

**C01B 33/12  
B01D 53/22  
B01D 71/02  
C04B 41/85**(21) Application number: **08040816**(22) Date of filing: **28 . 02 . 96**(71) Applicant: **AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL KUBOTA CORP**(72) Inventor: **YAZAWA TETSUO  
KURAOKA KOUJI  
ONISHI TAKAAKI  
OSADA KAZUO****(54) PRODUCTION OF INORGANIC POROUS  
MEMBRANE**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for easily producing an inorganic porous membrane having high characteristics by uniformly forming pores having a small pore diameter.

**SOLUTION:** This method for producing an inorganic porous membrane comprises forming an amorphous coated membrane by applying and drying an inorganic material composition consisting of a template material

consisting of at least one kind selected from ammonium ion, phosphonium ion and amines, and an alkoxysilane solution containing water and an acid of a catalytic amount as main components, by  $\leq 4$  molar ratio of water to the alkoxysilane ( $H_2O/Si$ ), and having pH1-2.5, on an inorganic porous supporting material, and then-treat the amorphous coated membrane under conditions of a low temperature and atmospheric pressure not causing a crystallization by hydrolysis thereof.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-227113

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/12			C 0 1 B 33/12	C
B 0 1 D 53/22		9538-4D	B 0 1 D 53/22	
71/02	5 0 0		71/02	5 0 0
C 0 4 B 41/85			C 0 4 B 41/85	C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-40816

(22) 出願日 平成8年(1996)2月28日

特許法第30条第1項適用申請有り 1995年12月5日 日  
韓セラミックスセミナー組織委員会発行の「第12回日韓  
セラミックスセミナー論文集」に発表

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 北村 修 (外1名  
)

(71) 出願人 000001052

株式会社クボタ

大阪府大阪市浪速区敷津東一丁目2番47号

(74) 上記1名の代理人 弁理士 北村 修

(72) 発明者 矢澤 哲夫

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技  
術院 大阪工業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機多孔質膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 より細孔の孔径を均一に形成し、高い特性を  
有する無機多孔質膜を容易に製造する方法を提供すること。

【解決手段】 アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、  
アミン類から選ばれる少なくとも一種からなるテン  
プレート剤、及び、水及び触媒量の酸を含むアルコキシ  
シラン類溶液を主材としてなり、かつ、水とアルコキシ  
シラン類とのモル比率 ( $H_2O/Si$ ) が4以下である p  
H 1 ~ 2.5 の無機材料組成物を、無機多孔質支持体上  
に塗布、乾燥して非結晶性塗膜を形成する塗膜形成工  
程、及び、前記非結晶性塗膜を前記加水分解による結晶  
化をさせない低温かつ常圧の条件下で加熱処理する加熱  
工程を行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、アミン類から選ばれる少なくとも一種からなるテンプレート剤、及び、水及び触媒量の酸を含むアルコキシシラン類溶液を主材としてなり、かつ、水とアルコキシシラン類とのモル比率 ( $H_2O/Si$ ) が4以下である pH1~2.5の無機材料組成物を、無機多孔質支持体上に塗布、乾燥して非結晶性塗膜を形成する塗膜形成工程、及び、前記非結晶性塗膜を前記加水分解による結晶化をさせない低温かつ常圧の条件下で加熱処理する加熱工程を行う無機多孔質膜の製造方法。

【請求項2】 前記テンプレート剤が、  
 テトラ n-ブチルアンモニウムイオン ( $(n-C_4H_9)_4N^+$ )、  
 テトラ n-プロピルアンモニウムイオン ( $(n-C_3H_7)_4N^+$ )、  
 テトラエチルアンモニウムイオン ( $(C_2H_5)_4N^+$ )、  
 テトラメチルアンモニウムイオン ( $(CH_3)_4N^+$ )、  
 n-プロピルトリメチルアンモニウムイオン ( $(n-C_3H_7)(CH_3)_3N^+$ )、  
 ベンジルトリメチルアンモニウムイオン ( $(C_6H_5)(CH_3)_3N^+$ )、  
 テトラ n-ブチルホスホニウムイオン ( $(n-C_4H_9)_4P^+$ )、  
 ベンジルトリフェニルホスホニウムイオン ( $(C_6H_5)_3P^+$ )、  
 1,4-ジメチル-1,4-ジアゾビスクロ(2,2)オクタン、  
 ピロリジン、  
 n-プロピルアミン ( $n-C_3H_7NH_2$ )、  
 メチルキヌクリジン、の少なくとも一種のものである請求項1記載の無機多孔質膜の製造方法。

【請求項3】 前記無機材料組成物における水とアルコキシシラン類とのモル比 ( $H_2O:Si$ ) が0.1~10である請求項1~2のいずれかに記載の無機多孔質膜の製造方法。

【請求項4】 前記無機材料組成物における酸が塩酸であり、その添加量が水1に対して  $1/10^5 \sim 1/10$  である請求項1~3のいずれかに記載の無機多孔質膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、無機多孔質膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、無機多孔質膜としては、強酸性、若しくは、強アルカリ性条件下で、ゼオライトを水熱合成した後、薄膜状に成形し無機多孔質膜として用いる、もしくは、多孔質ガラス用材料を支持体上に塗布して薄膜状に固化させ、無機多孔質膜に形成することが行われ

ている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上述した従来の無機多孔質膜のうち、ゼオライトを薄膜状に成形する技術については、水熱合成には、高価な設備を必要としたり、高温高压の高いエネルギー供給を必要とすること等から、非常に高価な合成方法と言わざるを得なかったまた、得られるゼオライトの結晶個々には、細かい径を有する均一な「細孔」が形成されるものの、ゼオライトが多結晶状態で得られるため、たとえその細孔の孔径が適正なものでかつ大きさの揃った均一なものであったとしても、結晶粒子どうしの間に、前記細孔よりも大きく不均一な「空隙」が生じるので、全体としては、緻密な細孔を均一に有する無機多孔質膜にはならず、例えば、気体分離用の分子ふるいとして用いるような高度な分離能（細孔の特性）を必要とする用途には不適切なものとならざるを得なかった。また、多孔質ガラス材料を薄膜状に形成するには、細かい径を有する均一な細孔が形成されにくく、やはり、細孔の特性が高度に必要となる用途には適用することが困難であった。特に、前記多孔質ガラス用材料を支持体上に塗布して薄膜状に固化させる技術にあつては、前記支持体の表面状態によっては、形成された薄膜にピンホールやクラックが生じやすく、たとえ均一な細孔が形成できたとしても、やはり、全体として均一でない「ムラのある」多孔質膜にならざるを得ないという実情があつた。

【0004】 従つて、本発明の目的は、上記欠点に鑑み、より細孔の孔径を均一に形成し、高い特性を有する無機多孔質膜を容易に製造する方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するための本発明の特徴構成は、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、アミン類から選ばれる少なくとも一種からなるテンプレート剤、及び、水及び触媒量の酸を含むアルコキシシラン類溶液を主材としてなり、かつ、水とアルコキシシラン類とのモル比率 ( $H_2O/Si$ ) が4以下である pH1~2.5の無機材料組成物を、無機多孔質支持体上に塗布、乾燥して非結晶性塗膜を形成する塗膜形成工程、及び、前記非結晶性塗膜を前記加水分解による結晶化をさせない低温かつ常圧の条件下で加熱処理する加熱工程を行うことにあり、その作用・効果は以下の通りである。

【0006】 【作用効果】 酸触媒を含有するアルコキシシラン類は、縮重合することにより、アモルファス状の酸化ケイ素 ( $SiO_2$ ) (以下シリカと略称する) を生成する。このシリカは、水とアルコキシシラン類とのモル比率 ( $H_2O/Si$ ) が小さい場合には、鎖状の高分子となると考えられている。そこで本発明者らは、テンプレート剤を添加した状態で、前記アルコキシシラン類溶液

を、含水量が低く、重合速度の遅い条件下で縮重合させると、鎖状のシリカが、前記テンプレート剤の周囲に集合し、アモルファス状でかつ鎖状の高分子となり、前記テンプレート剤により規格化された細孔となるのではないかと考え、種々の反応条件を検討したところ、前記無機材料組成物のpHが1～2.5であれば、前記アルコキシシラン類の縮重合速度が低く、緻密にゲル化することから、水とアルコキシシラン類とのモル比率( $H_2O/Si$ )が4以下で、かつ、pH1～2.5の無機材料組成物を、低温かつ常圧の条件下で加熱処理することによって、均一な孔径を多数有する非結晶状態の多孔質構造を得られるという新知見を得た。

【0007】本発明は、前記新知見に基づき成されたものであって、前記多孔質構造を得るには、前記無機材料組成物を、無機多孔質支持体上に塗布、乾燥して非結晶性塗膜を形成する塗膜形成工程、及び、前記非結晶性塗膜を前記加水分解による結晶化をさせないような低温かつ常圧の温和な条件下で加熱処理する加熱工程を行うだけの簡単な方法で、均一な孔径を多数有する非結晶状態の多孔質膜を低エネルギーで合成できるようになった。そのため、従来は、利用できなかったような、例えば、気体分離用の分子ふるいとしての利用できる多孔質膜を安価に提供する事が出来た。

【0008】尚、前記テンプレート剤としては、テトラn-ブチルアンモニウムイオン( $(n-C_4H_9)_4N^+$ )、テトラn-プロピルアンモニウムイオン( $(n-C_3H_7)_4N^+$ )、テトラエチルアンモニウムイオン( $(C_2H_5)_4N^+$ )、テトラメチルアンモニウムイオン( $(CH_3)_4N^+$ )、n-プロピルトリメチルアンモニウムイオン( $(n-C_3H_7)(CH_3)_3N^+$ )、ベンジルトリメチルアン

\* モニウムイオン( $(C_7H_7)(CH_3)_3N^+$ )、テトラn-ブチルホスホニウムイオン( $(n-C_4H_9)_4P^+$ )、ベンジルトリフェニルホスホニウムイオン( $(C_7H_7)(C_6H_5)_3P^+$ )、1,4-ジメチル-1,4-ジアゾビスクロ(2,2,2)オクタン、ピロリジン、n-プロピルアミン( $n-C_3H_7NH_2$ )、メチルキヌクリジン、であると前記鎖状のシリカを集合させた状態で、さらにそのシリカを加水分解して縮重合させるのに好都合であるとともに、加熱処理により容易にシリカから除去されるので、そのテンプレート剤の大きさに規定される均一な径の細孔を多数形成できる。また、前記無機材料組成物における水とアルコキシシラン類とのモル比( $H_2O:Si$ )が0.1～150であると、前記シリカが鎖状に成長しやすく、かつ、結晶化しにくく、さらに、前記無機材料組成物における酸が塩酸であり、その添加量が水に対して $1/10^5 \sim 1/10$ であると、適度な重合条件が得られるので好都合である。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。まず、表1に示す無機材料組成物1を調整する。この無機材料組成物を多孔質支持体の外表面にディップコーティングし、乾燥して塗膜を形成する(塗膜形成工程)。得られた塗膜は、乾燥の後、焼成(加熱工程)し、無機多孔質膜に形成する。同様に、無機材料組成物2～5についても塗膜形成工程、加熱工程を行い、無機多孔質膜を形成した。尚、塗膜形成工程、加熱工程は交互に3工程繰り返して行った。

#### 【0010】

#### 【表1】

	1	2	3	4	5
アルコキシシラン	TEOS	TEOS	TEOS	TMOS	TEOS
エタノール	20	20	20	20	20
水	2	2	2	2	2
塩酸	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
テンプレート剤	TPABr 0.08	TEABr 0.08	TBABr 0.08	TPABr 0.08	TMABr 0.08

但し、TEOS：テトラエトキシシラン

TMOS：テトラメトキシシラン

TPABr：臭化テトラプロピルアンモニウム

TEABr：臭化テトラエチルアンモニウム

TBABr : 臭化テトラブチルアンモニウム

TMABr : 臭化テトラメチルアンモニウム

であり、各数値はアルコキシシランに対するモル比である。

【0011】〔無機材料組成物の調整〕アルコキシシラン、エタノール、水、塩酸を表1の組成比で混合、さらに1時間攪拌することによりゾル状の組成物を得る事が出来る。これに、所定量のテンプレート剤を加え、大気中室温で2時間攪拌して無機材料組成物とする。

【0012】〔塗膜形成工程〕多孔質支持体としては、平均細孔径200nmの多孔質アルミナチューブを用いる。前記無機材料組成物に前記多孔質支持体を浸漬しておき、前記無機材料組成物の攪拌混合条件下、0.5mm/秒の速度で引き上げて前記多孔質支持体表面に前記無機材料組成物を塗布する(ディップコーティング)。これを、室温で1時間乾燥して、塗膜とする。この操作は6回繰り返して1工程とする。

【0013】〔加熱工程〕乾燥して得られた塗膜は150℃に昇温後2時間加熱することにより、ガラス状の無機多孔質膜として得られる。

【0014】〔別実施形態〕上述の実施の形態では、テンプレート剤として、TPABr、TEABr、TBABr、TMABrを用いたが、 $n$ -プロピルトリメチルアンモニウムイオン( $(n-C_3H_7)(CH_3)_3N^+$ )、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン( $(C_7H_7)(CH_3)_3N^+$ )、テトラ $n$ -ブチルホスホニウムイオン( $(n-C_4H_9)_4P^+$ )、ベンジルトリフェニルホスホニウムイオン( $(C_7H_7)(C_6H_5)_3P^+$ )、1,4-ジメチル-1,4-ジアゾビスクロ(2,2,2)オクタン、ピロリジン、 $n$ -プロピルアミン( $n-C_3H_7NH_2$ )、メチルキヌクリジン、等を用いることもでき、テンプレート剤が\*30

\*カチオンとして働くものである場合は、ハロゲン化物、水酸化物等の形態で用いる事が出来る。要するに、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、アミン類から選ばれる少なくとも一種からなる要素を備えたものであれば良い。また、アルコキシシラン類としては、TEOS、TMOS以外に、テトラプロポキシシラン( $Si(O C_3H_7)_4$ )、テトラブトキシシラン( $Si(O C_4H_9)_4$ )等を用いる事が出来、加水分解により縮重合してシリカを生成可能な材料であれば良い。また、アルコキシシランと、ジルコニウム、アルミニウム、チタニウムのアルコキシド等の金属アルコキシドを混合したものでもよい。また、水とアルコキシシラン類とのモル比( $H_2O : Si$ )は、特に1~4が望ましく、この様な条件下では、前記シリカは、フラクタル次元の低い鎖状の高分子になりやすい。さらに、このような条件下で酸触媒としては、塩酸、硝酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、パラトルエンスルホン酸等が利用できるが、塩酸が特に望ましく、先の無機材料組成物のpHを1~2.5にする添加量である場合に、特に重合速度を遅く出来る。

【0015】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。先の実施の形態によって得られた無機多孔質膜を用いて窒素ガスと炭酸ガスとの分離性能、及び、窒素ガスとヘリウムガスとの分離性能を測定したところ、表2のようになった。

【0016】

【表2】

温度		573K	673K	773K
1	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	25.5	8.8	8.7
	$\alpha$ (He/N <sub>2</sub> )	56.9	11.3	13.4
2	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	3.0	4.4	2.9
	$\alpha$ (He/N <sub>2</sub> )	6.1	8.2	7.1
3	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	5.5	4.8	4.7
	$\alpha$ (He/N <sub>2</sub> )	9.9	10.0	9.3
4	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	15.4	6.1	5.6
	$\alpha$ (He/N <sub>2</sub> )	28.3	10.2	10.8
5	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	3.2	4.1	3.1
	$\alpha$ (He/N <sub>2</sub> )	8.4	8.6	8.9

但し、 $\alpha$  (ガス1/ガス2) は、各温度において無機多孔質膜を透過する純ガス1の透過速度P1と純ガス2の透過速度P2の比である。

【0017】また、表2に用いたガス透過速度P1、P\*

\* 2は、各温度において表3に示す値を示す。

【0018】

【表3】

		1	2	3	4	5
573K	P (N <sub>2</sub> )	$3.39 \times 10^{-6}$	$5.14 \times 10^{-5}$	$2.39 \times 10^{-5}$	$7.95 \times 10^{-6}$	$6.36 \times 10^{-5}$
	P (CO <sub>2</sub> )	$1.93 \times 10^{-4}$	$3.14 \times 10^{-4}$	$2.36 \times 10^{-4}$	$2.25 \times 10^{-4}$	$5.36 \times 10^{-4}$
	P (He)	$8.66 \times 10^{-5}$	$1.55 \times 10^{-4}$	$1.30 \times 10^{-4}$	$1.22 \times 10^{-4}$	$2.05 \times 10^{-4}$
673K	P (N <sub>2</sub> )	$8.50 \times 10^{-5}$	$3.17 \times 10^{-4}$	$2.48 \times 10^{-4}$	$1.34 \times 10^{-4}$	$3.84 \times 10^{-4}$
	P (CO <sub>2</sub> )	$9.58 \times 10^{-4}$	$2.60 \times 10^{-3}$	$2.48 \times 10^{-3}$	$1.37 \times 10^{-3}$	$3.31 \times 10^{-3}$
	P (He)	$7.50 \times 10^{-4}$	$1.38 \times 10^{-3}$	$1.20 \times 10^{-3}$	$8.19 \times 10^{-4}$	$1.58 \times 10^{-3}$
773K	P (N <sub>2</sub> )	$1.04 \times 10^{-4}$	$6.97 \times 10^{-4}$	$3.52 \times 10^{-4}$	$1.76 \times 10^{-4}$	$9.18 \times 10^{-4}$
	P (CO <sub>2</sub> )	$1.39 \times 10^{-3}$	$4.97 \times 10^{-3}$	$3.28 \times 10^{-3}$	$1.90 \times 10^{-3}$	$8.14 \times 10^{-3}$
	P (He)	$9.00 \times 10^{-4}$	$2.01 \times 10^{-3}$	$1.66 \times 10^{-3}$	$9.77 \times 10^{-4}$	$2.86 \times 10^{-3}$

【0019】表2より、本発明の無機多孔質膜は、高温においても窒素に対して高い炭酸ガス分離性を示し、ナノメートルオーダーの孔径に制御された均質な多孔質構

造が得られているものと考えられる。また、表3より、十分なガス透過量が得られる事も分かり、気体分離膜として十分な高い性能を発揮する事が証明できた。

フロントページの続き

(72)発明者 蔵岡 孝治  
大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 31 号 工業技  
術院 大阪工業技術研究所内

(72)発明者 大西 孝明  
茨城県竜ヶ崎市向陽台 5 丁目 6 番 株式会  
社クボタ基盤技術研究所内

(72)発明者 長田 和男  
茨城県竜ヶ崎市向陽台 5 丁目 6 番 株式会  
社クボタ基盤技術研究所内